



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>7</sup> : <b>C03B 32/00</b>	<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 00/02825</b> (43) Date de publication internationale: 20 janvier 2000 (20.01.00)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/01654</p> <p>(22) Date de dépôt international: 8 juillet 1999 (08.07.99)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 98/08927 10 juillet 1998 (10.07.98) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SAINT-GOBAIN VITRAGE [FR/FR]; 18, avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): DAUBA, Henry [FR/FR]; 460, rue Jean-Jaurès, F-60280 Margny lès Compiègne (FR). BEYRLE, André [FR/FR]; 760, rue Coucy, F-60170 Trancy le Val (FR). CHAUNAC, Michel [FR/FR]; 15 bis, rue des Ecoles - Gressely, F-78114 Magny les Hameaux (FR).</p> <p>(74) Mandataire: SAINT-GOBAIN RECHERCHE; 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: CZ, JP, KR, PL, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>
<p>(54) Title: METHOD FOR IDENTIFYING A HEAT SOAK TESTED GLAZING</p> <p>(54) Titre: PROCEDE D'IDENTIFICATION D'UN VITRAGE TRAITE THERMIQUEMENT</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a method for identifying a glazing which has been subjected to a heat soak test which consists in fixing at its surface and/or at an edge a substance, the substance optical characteristic being modified at a temperature reached during the heat soak test.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>L'invention a pour objet un procédé d'identification d'un vitrage ayant subi un traitement thermique qui consiste à fixer à sa surface et/ou sur un chant une substance, la caractéristique optique de la substance étant modifiée à une température atteinte lors du traitement thermique.</p>		

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce		de Macédoine	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun		démocratique de Corée	PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

5

## PROCEDE D'IDENTIFICATION D'UN VITRAGE TRAITE THERMIQUEMENT

10 L'invention concerne un procédé d'identification d'un vitrage ayant subi un traitement thermique. Le terme "vitrage" englobe des verres simples ou multiples, nus ou étant revêtus de couches minces, telles que des couches pyrolytiques, ou épaisses, telles que des émaux.

15 Bien que l'invention ne soit pas limitée à de telles applications, elle sera plus particulièrement décrite en référence à des vitrages ayant subi un traitement de type "Heat Soak Test". Ce type de traitement permet, de façon destructive, la détection de sulfures de nickel dans des substrats en verre, tels que des feuilles de verre trempées, semi-trempées ou durcies.

20 La présence de sulfures de nickel dans de tels substrats en verre est connue de la littérature mais leurs origines ne sont pas très claires. Des origines multiples ont déjà été envisagées ; il pourrait provenir de la réduction des sulfates de sodium et de la réaction avec l'oxyde de nickel en provenance par exemple des buses de brûleurs. Il s'avère en effet qu'aujourd'hui aucune origine spécifique n'a pu être déterminée mais que  
25 ces sulfures de nickel sont présents dans le verre sous la forme de billes. Ces billes si elles ne nuisent pas aux principales propriétés recherchées des substrats en verre conduisent tout de même à un problème important dans le cas notamment des feuilles de verre trempées. En effet, la présence de ces inclusions de sulfures de nickel conduit à des casses dites  
30 "spontanées" des feuilles de verre trempées bien après leur réalisation. Certains cas recensés ont montré une casse d'une telle feuille de verre trempée plus de dix années après sa fabrication. Cet inconvénient est lourd

- 2 -

de conséquences puisque les feuilles de verre ont bien entendu déjà été vendues puis utilisées. Par ailleurs, ce type de vitrages étant notamment utilisé pour l'habillage extérieur de façades de bâtiment, une casse des vitrages après leur installation peut conduire à de graves accidents dus à la chute desdits vitrages depuis par exemple des façades de bâtiment ou bien des toits vitrés couvrant des passages pour piétons.

Les différentes compositions de sulfure de nickel à l'origine de ces problèmes ont déjà été mises en évidence. Il s'agit notamment du sulfure de nickel stoechiométrique  $\text{NiS}$ , le  $\text{Ni}_7\text{S}_8$  et des sulfures de nickel sous-stoechiométriques en nickel  $\text{NiS}_{(1+x)}$  avec  $x$  variant de 0 à 0,08. Ces différentes compositions peuvent être présentes dans les vitrages sous la forme de billes cristallines, dont les diamètres pénalisants sont essentiellement compris entre  $40\text{ }\mu\text{m}$  et 1 mm.

Le phénomène qualifié précédemment de casses "spontanées" mais différées dans le temps a également déjà été expliqué. Les casses liées à la présence de sulfures de nickel dans le verre sont provoquées par la dilatation de volumes accompagnant la transformation de la phase  $\alpha$  (phase hexagonale) à la phase  $\beta$  (phase rhomboédrique). La phase  $\alpha$  est la phase "haute température" des sulfures de nickel, qui est métastable à température ambiante. La phase  $\beta$  est la phase "basse température", stable à température ambiante. Il est ainsi compréhensible que si des sulfures de nickel existent dans leur phase  $\alpha$  au sein de feuilles de verre prêtes à être utilisées ou déjà utilisées, des transformations vers la phase  $\beta$  vont apparaître au cours du temps.

La présence de sulfures de nickel dans leur phase  $\alpha$  au sein de feuilles de verre à température ambiante s'explique, notamment dans le cas des feuilles de verre trempées, par le traitement thermique qu'elles ont subi ; en effet, dans le cas d'une trempe thermique, l'élévation de température de la feuille de verre peut conduire à l'apparition de phase  $\alpha$  si des sulfures de nickel sont présents. Le refroidissement rapide qui suit ne permet pas du fait de sa vitesse un retour complet vers une phase  $\beta$ . Les feuilles de verre ainsi traitées peuvent donc comporter des sulfures de nickel en phase  $\alpha$  qui vont

se transformer dans le temps vers une phase  $\beta$ , ladite transformation s'accompagnant d'une augmentation de volume pouvant générer une casse des feuilles de verre.

Pour certaines utilisations de tels vitrages et notamment celles dans lesquelles, la casse desdits vitrages conduit à des risques d'accidents, il est donc nécessaire de détecter les feuilles de verre comportant des inclusions de sulfures de nickel susceptibles de provoquer une casse des feuilles de verre au cours du temps.

Une méthode, largement utilisée, de détection de sulfure de nickel, appelée " Heat Soak Test ", consiste à accélérer la transformation de la phase  $\alpha$ , haute température, vers la phase  $\beta$ , basse température, par rapport à la vitesse de transformation à température ambiante. Une telle méthode consiste donc en un traitement thermique défini, conduisant comme indiqué précédemment à une destruction des vitrages comportant des inclusions de sulfures de nickel.

Pour l'utilisation de telles feuilles de verre, par exemple pour l'industrie du bâtiment, il est important de pouvoir identifier les feuilles de verre trempées qui ont subi un traitement de détection de sulfures de nickel. En effet, si l'industrie du bâtiment autorise l'utilisation de feuilles de verre trempées qui n'ont pas subi ce traitement de détection, il est des utilisations qui requièrent des feuilles de verre exemptes d'inclusions de sulfures de nickel ; ces utilisations sont par exemple les garnitures de façades de bâtiment qui à partir d'une certaine hauteur rendent dangereuse l'utilisation de feuilles de verre pouvant présenter des casses spontanées dans le temps.

L'identification des vitrages ayant subi un traitement de détection apparaît donc nécessaire pour éviter tout risque de confusion entre des vitrages traités et d'autres non traités, qui peuvent par ailleurs être identiques. Il est en effet préférable de prévenir une confusion pouvant intervenir par exemple lors de la livraison ou du stockage.

Une solution pour le verrier consiste à apposer une étiquette sur les vitrages ayant subi un traitement de détection de sulfures de nickel. Toutefois, une telle solution peut présenter des inconvénients ; tout

d'abord, quel que soit le type d'adhésion de l'étiquette, celle-ci peut être détériorée voire disparaître. D'autre part, elle nécessite une vigilance et une organisation infaillible pour interdire toute erreur et plus particulièrement l'apposition d'une étiquette sur un vitrage non traité. Si une telle organisation est réalisable, elle peut être délicate à mettre en œuvre.

L'invention a ainsi pour but un procédé d'identification d'un vitrage traité, notamment selon une technique du type " Heat Soak Test ", par un moyen inaltérable dans des conditions normales de manutention et de stockage.

Ce but est atteint selon l'invention par un procédé d'identification d'un vitrage ayant subi un traitement thermique consistant à fixer à sa surface et/ou sur un chant une substance, une caractéristiques optique de ladite substance étant modifiée à une température atteinte lors du traitement thermique. Dans le cas de vitrages comportant des couches minces ou épaisses, la substance peut-être fixée soit sur le verre soit sur la couche.

Selon une réalisation préférée de l'invention, la caractéristique optique modifiée est la couleur. Ce choix permet notamment une reconnaissance visuelle très rapide de la modification. Lors d'un stockage ou de la constitution des vitrages, il est ainsi aisé d'éviter tout risque de confusion entre des vitrages traités.

D'autres caractéristiques optiques telles que la transmission lumineuse ou la brillance peuvent être utilisées.

Selon l'invention, une substance éventuellement colorée, est donc apposée sur le vitrage avant le traitement thermique, par exemple avant le traitement " Heat Soak Test " dans le cas de la détection de sulfures de nickel, et sa caractéristique optique évolue lors dudit traitement. Ce procédé selon l'invention autorise ainsi dans les conditions habituelles de manutention et de stockage, un marquage inaltérable des vitrages ayant subi ledit traitement thermique. Par ailleurs, ce procédé simplifie la mise en place de cette identification pour le verrier, ladite identification étant de par

- 5 -

nature liée au traitement, il n'existe en effet pas de risque de marquer un vitrage non traité.

La température conduisant à une évolution de la caractéristique optique de la substance est bien entendu supérieure aux températures auxquelles peuvent être soumis les vitrages lors de leur stockage ou manutention chez le verrier et/ou l'utilisateur.

Selon une réalisation préférée de l'invention, la caractéristique optique résultante, c'est-à-dire la caractéristique optique modifiée de la substance obtenue après traitement est définie par la température maximale atteinte lors du traitement. Selon un tel mode de réalisation, il est en outre ainsi possible pour le verrier de vérifier et/ou de prouver que ladite température a bien été atteinte lors du traitement. Notamment dans le cas où plusieurs vitrages sont traités dans une enceinte chauffée, cette réalisation peut permettre de constater et/ou de contrôler que la température est atteinte en tout point de l'enceinte ou tout au moins en tout lieu de l'enceinte où les vitrages sont disposés lors du traitement.

Selon une variante avantageuse de l'invention, la modification de la caractéristique optique apparaît après un palier de traitement. Selon cette variante, la modification de la caractéristique optique est donc obtenue lorsque le vitrage a été traité à la température précédemment évoquée pendant un temps donné. Il est ainsi possible pour un traitement thermique comportant un palier, d'apposer sur le vitrage une substance dont la variation de la caractéristique optique dépend d'une part de la température de traitement et d'autre part du temps que le vitrage passe à cette température.

Une telle réalisation présente l'avantage pour le verrier de pouvoir contrôler non seulement la température dans l'enceinte lors du traitement, mais également la constance de cette température. En outre, il est ainsi possible au verrier de garantir à ses clients que le traitement thermique a effectivement été réalisé.

- 6 -

De préférence encore, l'invention prévoit que la caractéristique optique résultante de la substance est fonction du temps de séjour à une température atteinte lors du traitement thermique.

Selon cette dernière réalisation préférée de l'invention, il est possible en outre d'authentifier l'exécution du traitement thermique. En effet, la modification de la caractéristique optique est définie d'une part par la température mais également par le temps de séjour à cette température. Non seulement un temps plus court ne conduit pas à la modification de la caractéristique optique définie, mais en outre un temps plus long conduit également à une autre modification de la caractéristique optique.

Selon une variante et plus particulièrement dans le cas où la substance présente une modification de la caractéristique optique liée à une température atteinte lors du traitement mais indépendante du temps de séjour à cette température et d'un passage à des températures plus élevées, l'invention prévoit avantageusement que la substance est éliminée audites températures plus élevées. Cette variante de réalisation permet d'éviter un marquage de vitrages traités thermiquement lorsque des températures trop élevées sont atteintes durant le traitement, celles-ci ayant un effet inhibiteur voire contraire à celui désiré.

Plus particulièrement dans le cas d'un traitement du type " Heat Soak Test ", il est connu qu'à une température supérieure à environ 330°C, la transformation de la phase  $\alpha$  vers le phase  $\beta$  n'est pas correctement obtenue du fait des cinétiques des deux réactions de transformation inverses. Il est alors intéressant d'éviter le marquage de vitrages ayant été traités à une température trop élevée et pour lesquels la détection de sulfures de nickel pouvant générer des casses spontanées, n'a pu être effectuée avec certitude.

Plus particulièrement encore dans le cas d'un traitement du type " Heat Soak Test ", la substance est déposée sur le vitrage après un traitement de trempe thermique. Il est ainsi possible de prévenir soit une variation de la caractéristique optique qui serait indépendante du traitement



- 7 -

" Heat Soak Test ", soit une destruction de la substance, lors de la montée en température du verre pour effectuer la trempe thermique.

Selon une variante préférée de l'invention, la substance est une encre polymérisable. Il s'agit par exemple d'encre de type époxy, polyuréthane, acrylique, ...

Selon cette dernière variante, l'encre est avantageusement déposée sur un bord et/ou un chant d'un vitrage, celui-ci ayant déjà été trempé thermiquement. L'encre ainsi déposée est ensuite polymérisée à une température inférieure à celle modifiant la caractéristique optique lors du traitement thermique. Elle n'excède de préférence pas 220°C, notamment dans le cas d'un traitement de type " Heat Soak Test ". Lors d'un traitement de type " Heat Soak Test ", le vitrage est porté à une température pouvant être comprise entre 270°C et 330°C. A ces températures, et éventuellement pour un temps donné, à une température, l'encre est dégradée ; cette dégradation se traduit visuellement notamment par une variation de la couleur qui atteste du passage à une température donnée et/ou d'un temps passé à une température donnée.

L'invention ainsi décrite permet donc de pouvoir identifier directement sur un vitrage le traitement thermique qu'il a subi, voire prouver la réalisation dudit traitement.

D'autres détails et caractéristiques avantageux de l'invention ressortiront ci-après de la description d'un exemple de réalisation.

Cet exemple concerne le marquage d'un vitrage traité thermiquement selon une méthode du type " Heat Soak Test " en vue de la détection d'inclusions de sulfures de nickel.

Au préalable, le vitrage subi une trempe thermique. Lors de ce traitement, la température du vitrage est élevée à environ 650°C. Lors de cette montée en température, si des inclusions de sulfures de nickels sont présentes, celles-ci se transforment de la phase  $\beta$ , basse température, en la phase  $\alpha$ , haute température. Le refroidissement rapide qui suit conduit à un figeage de la phase  $\alpha$  instable aux basses températures. La réaction de transformation de la phase  $\alpha$  vers la phase  $\beta$  se poursuit alors, mais très

- 8 -

lentement aux températures ambiantes lors de l'utilisation du vitrage. Ladite transformation peut s'opérer sur des durées très longues, pouvant être de l'ordre de plusieurs années. Par ailleurs, ladite transformation de la phase  $\alpha$  vers la phase  $\beta$  s'accompagne d'une dilatation des inclusions, elle peut occasionner une casse du vitrage, qui lorsque ce dernier est utilisé par exemple comme façade de bâtiment, peut s'avérer dangereuse.

Il est donc primordial pour le verrier de livrer des vitrages trempés ne présentant aucun risque lors de leur utilisation et donc exempts d'inclusions de sulfures de nickel.

10 Pour cela, une solution consiste à détecter et éliminer par destruction les vitrages comportant des inclusions de sulfure de nickel. Les traitements de type " Heat Soak Test " permettent par une élévation de la température d'activer la transformation de la phase  $\alpha$  vers la phase  $\beta$ .

15 Le vitrage faisant l'objet de l'essai subi un traitement " Heat Soak Test " consistant en un palier d'une durée d'au moins deux heures à 300°C.

La présente invention a pour but de marquer les vitrages ayant subi ce traitement. Pour cela on procède, avant le traitement " Heat Soak Test " au dépôt sur le bord d'une surface du vitrage d'une encre époxy selon une technique de sérigraphie. L'encre déposée est commercialisée sous la 20 référence n°10, dans la série 8500 par la Société Dubuit. L'encre est au préalable mélangée avec le durcisseur référencé 8599 de la même Société avec une teneur pondérale de 10%. L'encre est ensuite polymérisée à 80°C pendant 30 minutes. Le dépôt de l'encre étant réalisé, le vitrage subi alors 25 le traitement " Heat Soak Test ".

Lors du traitement, la couleur de l'encre qui initialement était jaune devient brune. La variation de la couleur de l'encre déposée va ainsi permettre d'une part au verrier mais essentiellement à l'utilisateur, par exemple une industrie du bâtiment, de reconnaître les vitrages ayant subi le 30 traitement " Heat Soak Test " et ne présentant aucun risque de casses dans le temps.

- 9 -

De plus, les inventeurs ont effectué des mesures précises de la couleur par l'intermédiaire des coordonnées chromatiques  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ .

Ces mesures ont été effectuées avec un spectrocolorimètre commercialisé par la Société Minolta sous la référence CM 2002, sous illuminant  $D_{65}$  et avec un angle d'observation de  $10^\circ$ .

Les mesures ont été effectuées sur des échantillons de verre déposés sur un fond noir, sur la face sur laquelle l'encre est déposée.

L'épaisseur d'encre déposée sur les échantillons étaient de 12 microns.

Dans le tableau qui suit, sont regroupées les différentes mesures effectuées sur des échantillons ayant subi un traitement thermique jusqu'à  $300^\circ\text{C}$ , avec une durée variable du temps (exprimé en minutes) de séjour à  $300^\circ\text{C}$ .

	Origine	5 min	15 min	30 min	60 min	120 min	180 min
$L^*$	65,45	63,21	52,35	45,71	38,78	34,88	34,81
$a^*$	-14,76	-12,12	-1,29	3,25	4,12	3,90	3,87
$b^*$	54,77	48,05	33,84	25,82	17,19	11,45	10,85

L'origine donne la valeur des paramètres avant le traitement thermique.

Le second tableau qui suit, donne les mesures des coordonnées  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , pour des échantillons ayant subi un traitement thermique ne correspondant pas au traitement " Heat Soak Test " et donc à des températures atteintes variables et des temps de paliers variables également.

	Origine	$250^\circ\text{C}-120 \text{ min}$	$350^\circ\text{C}-120 \text{ min}$	$620^\circ\text{C}-3 \text{ min}$
$L^*$	65,45	54,00	35,00	38,71
$a^*$	-14,76	-1,10	3,83	0,78
$b^*$	54,77	36,59	7,82	6,72

- 10 -

Les inventeurs ont encore procédé à la mesure des variations d'une autre caractéristique optique, la densité optique, lors du traitement " Heat Soak Test ".

Dans le tableau qui suit, sont regroupées les mesures de densité optique effectuées sur des échantillons ayant subi un traitement thermique jusqu'à 300°C, avec une durée variable du temps (exprimée en minutes) de séjour à 300°C.

	Origine	5 min	15 min	30 min	60 min	120 min	180 min
Densité optique	0,76	0,78	1,13	1,62	2,04	2,05	2,36

Comme précédemment, l'origine donne la valeur de densité optique avant le traitement thermique.

Le dernier tableau, qui suit, donne les mesures de densité optique, pour des échantillons ayant subi un traitement thermique ne correspondant pas au traitement " Heat Soak Test " et donc à des températures atteintes variables et des temps de paliers variables également.

	Origine	250°C-120 min	350°C-120 min	620°C-3 min
Densité optique	0,76	1,06	2,57	3,35

L'ensemble des données de ces tableaux a permis de tracer les courbes sur les figures qui représentent :

□ figure 1 : les valeurs de la coordonnée L\* en fonction du temps de séjour à une température atteinte,

□ figure 2 : les valeurs de la coordonnée a\* en fonction du temps de séjour à une température atteinte,

□ figure 3 : les valeurs de la coordonnée b\* en fonction du temps de séjour à une température atteinte,

□ figure 4 : les valeurs de densité optique en fonction du temps de séjour à une température atteinte.

Sur la figure 1, la courbe 1 représente l'évolution de la coordonnée L\* en fonction du temps de séjour à 300°C ; le point 2 correspond à un

- 11 -

traitement à 250°C pendant 2 heures ; le point 3 correspond au traitement à 350°C pendant 2 heures et le point 4 correspond au traitement à 620°C pendant 3 minutes.

Il apparaît donc clairement que la mesure de cette coordonnée L\* permet de savoir si le traitement a été effectué à une température d'au moins 300°C et pendant au moins deux heures. Par contre, il apparaît qu'un traitement à une température plus élevée ou pour un temps de palier supérieur ne soit pas identifiable.

Sur la figure 2, la courbe 5 représente l'évolution de la coordonnée a\* en fonction du temps de séjour à 300°C ; le point 6 correspond au traitement à 250°C pendant 2 heures ; le point 7 correspond au traitement à 350°C pendant 2 heures et le point 8 correspond au traitement à 620°C pendant 3 minutes.

L'interprétation de cette figure montre les mêmes faiblesses pour la coordonnée a\* que pour la coordonnée L\*. En outre, s'il est possible d'identifier la température de traitement jusqu'à 300°C, il semble plus délicat de vérifier la durée du palier à cette température.

Sur la figure 3, la courbe 9 représente l'évolution de la coordonnée b\* en fonction du temps de séjour à 300°C ; le point 10 correspond au traitement à 250°C pendant 2 heures ; le point 11 correspond au traitement à 350°C pendant 2 heures et le point 12 correspond au traitement à 620°C pendant 3 minutes.

Il apparaît au vu de la figure 3 que la mesure de la coordonnée b\* permet de vérifier que le traitement thermique a été effectué à une température de 300°C pendant au moins 2 heures. En effet, il apparaît qu'un traitement à des températures supérieures est notable.

Par ailleurs dans le cas du traitement " Heat Soak Test ", s'il n'est pas possible d'identifier un traitement à 300°C avec un temps de séjour supérieur à 2 heures, cela ne présente pas d'inconvénient. En effet, si la température est imposée pour effectuer ce traitement, en ce qui concerne la durée du palier, seul un temps minimum est requis. Des temps de palier supérieurs ne nuisent pas à l'efficacité du traitement.

- 12 -

La mesure de ces coordonnées et plus particulièrement celle de la coordonnée  $b^*$  peut permettre d'identifier le traitement thermique subi par l'encre déposée sur le vitrage et donc de garantir la réalisation du traitement " Heat Soak Test ".

- 5           Concernant la mesure de la densité optique, la figure 4 montre la courbe 13 qui représente l'évolution de la densité optique en fonction du temps de séjour à 300°C ; le point 14 correspond au traitement à 250°C pendant 2 heures ; le point 15 correspond au traitement à 350°C pendant 2 heures et le point 16 correspond au traitement à 620°C pendant 3 minutes.
- 10       Il apparaît que cette mesure est très intéressante et peut permettre de garantir d'une part la température du traitement, et une durée du traitement ; toutefois, il apparaît que la garantie d'une durée minimale de 2 heures est plus incertaine.

- Par ailleurs, des tests d'adhésion de l'encre au verre après le
- 15       traitement " Heat Soak Test " ont été effectués. Il s'avère que l'adhésion satisfait à la classification 1 selon la norme ISO 2409. Cela permet notamment de garantir la présence de l'encre sur le vitrage jusqu'à sa mise en place par exemple sur un bâtiment sans risque de voir celle-ci éliminée lors des différentes manipulations.

- 20       En outre, l'encre ainsi utilisée peut avoir d'autres fonctions et notamment peut permettre de réaliser une inscription telle qu'une référence ou une marque déposée.

**REVENDEICATIONS**

1. Procédé d'identification d'un vitrage ayant subi un traitement thermique consistant à fixer à sa surface et/ou sur un chant une substance, ***caractérisé en ce qu'une*** caractéristique optique de la substance est  
5 modifiée à une température atteinte lors du traitement thermique.
2. Procédé selon la revendication 1, ***caractérisé en ce que*** la caractéristique optique modifiée est la couleur.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, ***caractérisé en ce que*** la caractéristique optique résultante est définie par la température maximale  
10 atteinte lors du traitement.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, ***caractérisé en ce que*** la modification de la caractéristique optique apparaît après un palier de traitement.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, ***caractérisé en ce***  
15 ***que*** la caractéristique optique de la substance est fonction du temps de séjour à une température atteinte lors du traitement thermique.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, ***caractérisé en ce***  
***que*** ladite substance est éliminable à une température supérieure à la température du traitement thermique définissant la caractéristique optique  
20 résultante.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, ***caractérisé en ce***  
***que*** le traitement thermique est un traitement du type " Heat Soak Test ".
8. Procédé selon la revendication 7, ***caractérisé en ce que*** la substance est déposée sur le vitrage après un traitement de trempe thermique.
- 25 9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, ***caractérisé en ce***  
***que*** la substance est une encre polymérisable.
10. Procédé selon la revendication 8, ***caractérisé en ce que*** l'encre est du type époxy, polyuréthane ou acrylique.
11. Procédé selon la revendication 9 ou 10, ***caractérisé en ce que*** l'encre  
30 est polymérisée à une température inférieure à celle modifiant la caractéristique optique lors du traitement thermique.

1/1

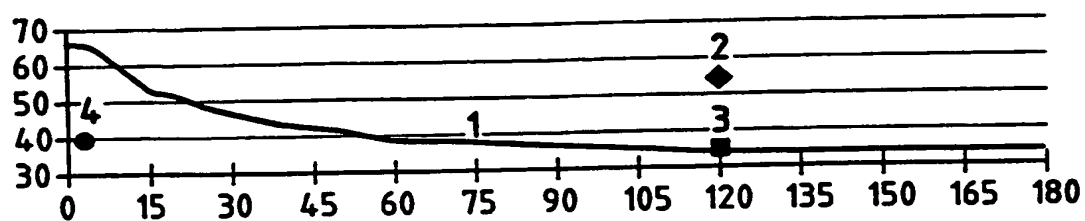


FIG.1

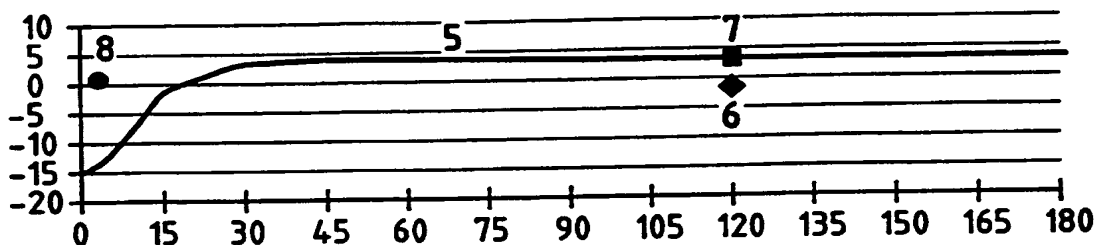


FIG.2

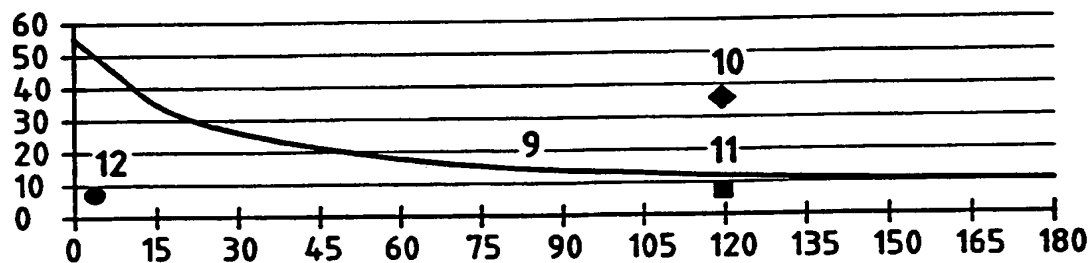


FIG.3

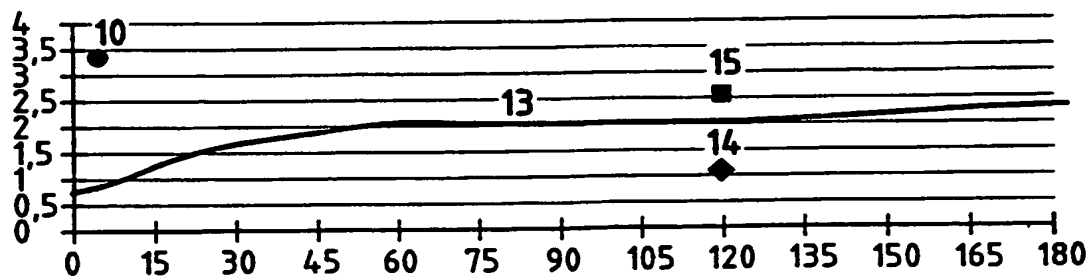


FIG.4



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Application No  
PCT/FR 99/01654

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C03B32/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C03B G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 20 43 942 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) 15 April 1971 (1971-04-15) page 1, paragraph 1 -page 2, paragraph 1; claim 1	1,2,5,7
Y	EP 0 773 439 A (HAKUGEN CO LTD ;MITSUBISHI PAPER MILLS LTD) 14 May 1997 (1997-05-14) page 3, line 20 - line 58; claim 1; figure 5	1,2,5,7
A	BE 783 662 A (NALINNE HENRI) 18 September 1972 (1972-09-18) page 2, paragraph 1; claim 1	1
A	FR 2 242 903 A (CENTRALA IND STICLEI) 28 March 1975 (1975-03-28) claim 1	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 September 1999

Date of mailing of the international search report

06/10/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Tabellion, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Application No

PCT/FR 99/01654

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2043942 A	15-04-1971	BE 755753 A FR 2060405 A GB 1298899 A US 3776707 A	15-02-1971 18-06-1971 06-12-1972 04-12-1973
EP 0773439 A	14-05-1997	JP 8073301 A US 5891811 A CN 1164893 A WO 9603638 A JP 8106251 A	19-03-1996 06-04-1999 12-11-1997 08-02-1996 23-04-1996
BE 783662 A	18-09-1972	NONE	
FR 2242903 A	28-03-1975	NONE	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

C Internationale No  
PCT/FR 99/01654

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 C03B32/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C03B G01N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	DE 20 43 942 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) 15 avril 1971 (1971-04-15) page 1, alinéa 1 - page 2, alinéa 1; revendication 1	1,2,5,7
Y	EP 0 773 439 A (HAKUGEN CO LTD ; MITSUBISHI PAPER MILLS LTD) 14 mai 1997 (1997-05-14) page 3, ligne 20 - ligne 58; revendication 1; figure 5	1,2,5,7
A	BE 783 662 A (NALINNE HENRI) 18 septembre 1972 (1972-09-18) page 2, alinéa 1; revendication 1	1
A	FR 2 242 903 A (CENTRALA IND STICLEI) 28 mars 1975 (1975-03-28) revendication 1	1

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

30 septembre 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

06/10/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Tabellion, M

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux familles de brevets

D n internationale No

PCT/FR 99/01654

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 2043942 A	15-04-1971	BE 755753 A FR 2060405 A GB 1298899 A US 3776707 A	15-02-1971 18-06-1971 06-12-1972 04-12-1973
EP 0773439 A	14-05-1997	JP 8073301 A US 5891811 A CN 1164893 A WO 9603638 A JP 8106251 A	19-03-1996 06-04-1999 12-11-1997 08-02-1996 23-04-1996
BE 783662 A	18-09-1972	AUCUN	
FR 2242903 A	28-03-1975	AUCUN	